

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

surfa
N° 11354*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE 23 DEC 2003 LIEU 75 INPI PARIS 26Bis SP N° D'ENREGISTREMENT 0315212 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 23 DEC. 2003 PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <input checked="" type="checkbox"/> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) mt/mbg			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____ Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE CHARGE HYDROCARBONÉE INCLUANT UN ENLEVEMENT DES RESINES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) <input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		1 & 4 avenue de Bois Préau 19 21 815 12 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE FRANCAISE 01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 07 47 52 70 03	
Domicile ou siège Rue Code postal et ville Pays Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		1 & 4 avenue de Bois Préau 19 21 815 12 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE FRANCAISE 01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 07 47 52 70 03	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			


Remplir impérativement la 2^{ème} page

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES
DATE 25 DEC 2003
LIEU 75 INPI PARIS 26Bis SP
N° D'ENREGISTREMENT 0315212
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 @ W / 010801

Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		mt/mbg
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
	Pays	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (<i>joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence</i>): AG		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 

La présente invention se rapporte au domaine technique du craquage des charges d'hydrocarbures. En particulier, l'invention concerne un procédé dans lequel on élimine les résines d'une charge comportant des hydrocarbures préalablement au craquage de cette charge.

5

La demande de brevet internationale WO 99/67345 décrit une méthode pour produire des carburants plus propres dans laquelle des composés polaires naturels sont préalablement éliminés d'une fraction pétrolière d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition compris entre 110 et 560 °C, ce qui permet d'améliorer l'efficacité des traitements catalytiques destinés à produire lesdits carburants. Cette demande de
10 brevet décrit, plus particulièrement, que cette élimination des composés polaires naturels est réalisée par adsorption/désorption ou par extraction au solvant.

Dans ce type de méthode, l'élimination des polluants est généralement
15 réalisée sur l'ensemble de la charge d'hydrocarbures devant subir un traitement catalytique. Ceci implique un dimensionnement adapté des moyens d'extraction de ces polluants en fonction du débit de la charge. De plus, les moyens d'extraction mis en œuvre doivent être dimensionnés en fonction de la concentration et de la nature de ces polluants.

20

Il a été trouvé que la mise en œuvre d'une étape d'extraction dans laquelle on extrait sélectivement les résines, et ceci sur une fraction spécifique d'une charge comportant un distillat sous vide, conduit à une réduction significative du montant des investissements et des coûts opératoires du procédé d'élimination des résines et
25 de craquage de ladite charge tout en permettant de maintenir un bon niveau de performances du craquage de ladite charge. Ce niveau de performance du craquage peut s'apprécier en termes d'allongement de la durée de cycle du catalyseur mise en œuvre ou de conditions opératoires plus économiques, par exemple une réduction de pression.

30

La présente invention a donc pour objet un procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée dont au moins 80% des composés ont un point d'ébullition supérieur ou égal à 340°C, procédé dans lequel :

- 5 a) on envoie la charge dans une étape de fractionnement lors de laquelle on récupère :
- au moins une fraction lourde comportant au moins 90% en poids de composés bouillant au-dessus de 450°C et au-dessous de 700°C,
 - et au moins une fraction légère bouillant en-dessous de la (les) fraction(s) lourde(s),
 - 10 - un résidu bouillant en-dessus de la (les) fraction(s) lourde(s),
- b) on envoie au moins une partie de la fraction lourde dans une étape d'extraction lors de laquelle on extrait au moins une partie des résines contenues dans ladite fraction lourde et on récupère une fraction purifiée,
- c) on réalise un mélange comportant au moins une partie de la fraction purifiée
- 15 obtenu à l'étape d'extraction et au moins une fraction légère obtenue à l'étape de fractionnement, et
- d) on envoie le mélange ainsi obtenu dans une étape de craquage..

La charge d'hydrocarbures de l'invention est telle que au moins 80 % des

20 composés ont un point d'ébullition supérieur ou égal à 340°C, de préférence supérieur à 350°C.

La charge d'hydrocarbures contient généralement plus de 30 % en poids, de préférence plus de 50 % en poids, de composés bouillant 340°C et 700°C.

25

La charge d'hydrocarbures peut être un résidu provenant d'une distillation directe (atmosphérique), d'un procédé de conversion tel que la cokéfaction, d'un procédé d'hydroconversion en lit fixe tel que le procédé HYVAHL ou d'un procédé en lit bouillonnant tel que le procédé H-Oil. La charge d'hydrocarbures peut être formée

30 par mélange des charges évoquées ci-dessus, et ceci dans n'importe quelle proportion.

L'invention se révèle particulièrement intéressante pour des charges d'hydrocarbures riches en impuretés telles que l'azote, les polyaromatiques ou présentant un Carbone Conradson ou une teneur en asphaltènes élevée. C'est par exemple le cas de résidu de brut lourd, ou de résidu ouest africain.

5

Selon un aspect de l'invention, une étape d'extraction est mise en œuvre sur au moins une partie d'une fraction lourde de la charge d'hydrocarbure. L'ensemble des fractions lourdes est généralement obtenu avec un rendement d'au moins 15 % en poids par rapport à la fraction 340-700°C de la charge d'hydrocarbures.

10 De préférence, la fraction lourde est obtenue avec un rendement d'au moins 20 % en poids, voire d'au moins 30 % en poids par rapport au distillat sous vide.

La fraction lourde peut comporter au moins 90 % en poids de composés bouillant au-dessous de 700°C et au-dessus de 480 °C, voire au-dessus de 500 °C.

15

Parallèlement à cette fraction lourde, on obtient, lors de l'étape de fractionnement, au moins une fraction légère qui, contrairement à ladite fraction lourde, ne fait pas l'objet d'une extraction. Au moins une fraction légère est obtenue avec un rendement d'au moins 5 % en poids par rapport à la fraction 340-700°C de la charge, de préférence au moins 20% ou au moins 50%.

20

De préférence, cette fraction légère comporte au moins 90 % en poids de composés bouillant au-dessous de 450°C, de préférence au-dessous de 480°C, de manière plus préférée au-dessous de 500°C.

25

De manière préférée, une seule fraction lourde est obtenue, et de manière préférée la totalité de cette fraction est traitée dans l'étape d'extraction.

Selon un autre aspect de l'invention, l'étape d'extraction est mise en œuvre pour extraire sélectivement des résines.

30

Ces résines sont généralement présentes dans la fraction 340°C-700°C de la charge d'hydrocarbures mis en œuvre dans le procédé de l'invention.

5 La teneur en résines dans la fraction 340°C-700°C de la charge peut aller de 3 à 15 % en poids.

10 La fraction lourde issue de la première étape de fractionnement peut, quant à elle, comporter une teneur en résines supérieure à 5 % en poids, voire supérieure à 10 % en poids, voire même supérieure à 15% en poids.

Dans le domaine du pétrole, le terme résine désigne généralement des constituants qui ont été élués sur des adsorbants solides par des solvants polaires. Ainsi, les résines sont généralement caractérisées par leur polarité plutôt que par leur nature chimique; d'où la mise en œuvre de méthodes de séparation pour les isoler.

15 Ces méthodes de séparation (telle que ASTM- D-4124) permettant d'isoler les résines peuvent être des méthodes de chromatographie liquide sur des coupes pétrolières de type distillat sous vide ou résidu, dans lesquelles :

- 20 - dans un premier temps, on mélange ces coupes avec un solvant tel que du n-heptane pour précipiter des asphaltènes et récupérer une portion soluble comportant les maltènes, et
- dans un deuxième temps, on isole les résines par élution de ladite portion soluble dans une colonne chromatographique contenant, par exemple, de 25 l'alumine activée et du gel de silice à l'aide d'un solvant très polaire, tel qu'un mélange de méthylène chloride de toluène et de méthanol.

30 Les résines isolées par ces méthodes de caractérisation sont principalement constituées d'un mélange comportant des composés naphthéno-aromatiques condensés, des composés contenant du soufre, de l'azote, de l'oxygène, et éventuellement des métaux tels que du nickel et du vanadium.

Il a été constaté qu'une étape d'extraction, dans laquelle on vise à extraire sélectivement les résines, permet d'améliorer l'activité et/ou la sélectivité des catalyseurs mis en œuvre dans les étapes ultérieures du procédé de l'invention. Ainsi, l'extraction sélective des résines définies ci-dessus permet d'améliorer singulièrement les performances de l'étape de craquage ultérieure du procédé de l'invention.

Lors de l'étape d'extraction, on extrait de la fraction lourde au moins 10 % en poids des résines contenues dans ladite fraction lourde (détermination quantitative par une méthode de séparation de type ASTM- D-4124).

De préférence, on extrait au moins 20 % en poids, de préférence au moins 40 % en poids, voire au moins 50 % en poids des résines contenues dans la fraction lourde.

Les résines extraites de la fraction lourde sont généralement des composés polaires. La polarité de ces résines peut être déterminée à partir de la relation qu'il existe entre, d'une part ladite polarité et, d'autre part, la structure naphténo-aromatique et la teneur en azote de ces résines. En effet, au moins 90% en poids, voire au moins 95% en poids de l'azote d'un distillat sous vide est généralement contenu dans les résines dudit distillat sous vide.

La structure naphténo-aromatique peut être déterminée par résonance magnétique nucléaire (RMN du C^{13} et 1H , cf. ASTM D5292) . La teneur en azote peut, quant à elle, être mesurée par chimiluminescence (cf. ASTM D4629).

Une analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN du C^{13}) montre que la structure moyenne des résines dans la fraction lourde peut être caractérisée par :

- un taux de carbone aromatique (CA) supérieur à 50 % en poids, voire supérieur à 60 % en poids,
- un taux de carbone aromatique quaternaire supérieur à 30 % en poids, voire supérieur à 35 % en poids,

- un taux de carbone aromatique quaternaire condensé supérieur à 10 % en poids, voire supérieur à 15 % en poids, et
- un indice de condensation supérieur à 2,3, voire supérieur à 2,6.

5 L'analyse par RMN du C^{13} des résines de la fraction 340°C-700°C de la charge montre que la structure moyenne de ces résines peut être caractérisée par :

- un taux de carbone aromatique (CA) inférieur à 50 % en poids,
- un taux de carbone aromatique quaternaire inférieur à 30 % en poids,
- un taux de carbone aromatique quaternaire condensé inférieur à 10 % en poids, et
- un indice de condensation inférieur à 2,3.

10 Une analyse par chimiluminescence de la teneur en azote montre que la teneur en azote des résines de la fraction lourde peut être 1,5 fois supérieure, voire 2 fois supérieure, voire même 2,5 fois supérieure à celle des résines de la charge.

15 La polarité des résines de cette fraction lourde du distillat sous vide est donc généralement supérieure à celle des résines de la charge.

20 L'extraction des résines de la fraction lourde permet généralement d'obtenir une fraction purifiée ayant une teneur en composés polyaromatiques comportant jusqu'à 5 cycles inférieure à 2 % en poids, de préférence inférieure à 1 % en poids. Cette teneur en polyaromatiques comportant jusqu'à 5 cycles de la fraction purifiée peut être mesurée par spectrométrie de masse Fischer (cf. Fischer I.P, Fischer P., Talanta, 21, 867-875(1974) et Bouquet M., Brument J., Fuel Science and Technology INTL, 8(9), 961-986 (1990)).

25 L'extraction des résines de la fraction lourde peut permettre également d'obtenir une fraction purifiée ayant une teneur en azote qui est réduite d'au moins 20 % en poids, de préférence de 30 % en poids, de manière plus préférée de 40 % en poids par rapport à la fraction lourde introduite dans l'étape d'extraction. Cette

teneur en azote de la fraction purifiée peut être mesurée par chimiluminescence (cf. ASTM D4629).

5 L'étape d'extraction peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier. En particulier, cette étape d'extraction peut être réalisée par adsorption/désorption ou, de préférence par extraction au solvant.

10 Dans le cas préféré où l'étape d'extraction est réalisée par extraction au solvant, cette étape d'extraction comprend généralement une mise en contact de la fraction lourde avec un solvant à base d'hydrocarbures légers. Cette mise en contact peut être réalisée dans une zone d'extraction ou par simple mélange. La quantité de solvant, la température, la pression sont choisies de manière à permettre la formation de deux phases distinctes constituées d'une part par un mélange liquide comportant essentiellement du solvant et de l'huile dérésinée et, d'autre part, un
15 mélange fluide comportant essentiellement du solvant et de l'huile résinique. Les phases ainsi formées peuvent être ensuite séparées l'une de l'autre, par exemple par décantation. Le solvant de chaque phase peut être finalement éliminé par vaporisation afin de pouvoir être recyclé.

20 Cette étape d'extraction permet ainsi d'extraire une grande partie des composés résiniques de la charge traitée, ces composés ayant généralement des structures naphténo-aromatiques.

25 Le solvant utilisé lors de l'étape d'extraction est préférentiellement un solvant paraffinique. Ce solvant peut comporter essentiellement (ou être constitué de) des composés ayant de 3 à 7 atomes de carbone, préférentiellement de 3 à 5 atomes de carbone.

30 Le rendement en huile extraite et la qualité de l'huile dépendent de la nature du solvant mis en œuvre. Le rendement de l'huile dérésinée augmente généralement avec le nombre de carbone du solvant au détriment de la qualité de l'huile extraite.

L'étape d'extraction est généralement réalisée dans un mélangeur décanteur ou, de préférence dans une colonne d'extraction.

Les conditions opératoires de l'étape d'extraction peuvent être comparables à celles d'un procédé de désasphaltage. Le rapport volumique entre le solvant à base d'hydrocarbures légers sur la fraction lourde à extraire est habituellement compris entre 2 et 12, de préférence compris entre 3 et 5.

A titre d'exemple, lors de l'étape d'extraction, on introduit dans une colonne d'extraction un mélange préformé comportant la fraction lourde et une première fraction de solvant afin de réaliser la précipitation d'une phase résinique par décantation au fond de la colonne. Dans la zone de décantation, on introduit une seconde fraction de solvant. La décantation de la partie résinique est ensuite obtenue par lavage par du solvant pur à contre-courant de l'émulsion de la fraction résinique dans un mélange comportant essentiellement du solvant et de l'huile. Elle est favorisée par une augmentation du taux de solvant, c'est à dire par le remplacement de l'environnement comportant le solvant et l'huile par un environnement de solvant pur, et ceci à une température basse.

Par ailleurs, l'existence d'un gradient de température entre la tête et le fond de la colonne d'extraction permet généralement de créer un reflux interne ce qui a pour effet d'améliorer la séparation entre le milieu huileux et les résines. En effet, le mélange comportant essentiellement du solvant et de l'huile qui est chauffé en tête de la colonne d'extraction permet de précipiter une fraction résinique qui descend dans la colonne extraction. Le contre-courant ascendant de ce mélange a donc tendance à dissoudre, à plus faible température, les fractions résiniques les plus légères. La température dépend de la nature du solvant utilisé et se situe généralement entre 70 et 220°C.

Dans le cas d'une extraction au solvant dans une colonne d'extraction à l'aide d'un solvant qui est le propane, des conditions opératoires avantageuses pour l'extraction sont :

- un taux de solvant compris entre 2/1 et 12/1, préférentiellement entre 4/1 et 10/1,
- une température de la tête d'extracteur comprise entre 55 et 95 °C,
- une température du fond d'extracteur comprise entre 30 et 80 °C,
- 5 - une pression de l'extracteur comprise entre 300 et 400 MPa, à ajuster pour que tous les produits demeurent à l'état liquide, et
- un nombre d'étages théoriques compris entre 2 et 5.

10 Selon encore un autre aspect du procédé de l'invention, l'étape de craquage est mise en œuvre sur un mélange comportant la fraction purifiée obtenue lors de l'étape d'extraction avec au moins une fraction légère obtenue lors de l'étape de fractionnement.

15 De préférence, lors de l'étape de mélange du procédé de l'invention, on réalise un mélange qui comporte, en outre, des autres fractions qui peuvent être obtenues lors de l'étape de fractionnement, voire de l'ensemble de ces autres fractions.

20 Il a été constaté que la mise en œuvre de l'étape de craquage d'hydrocarbures sur un mélange pour lequel, d'une part seulement une fraction bien définie dudit mélange a été préalablement soumise à une étape d'extraction, et d'autre part pour lequel l'extraction de ladite fraction vise à extraire des composés bien précis, en l'occurrence des résines, ne pénalise en rien les performances de ce craquage, et au contraire permet de travailler à des températures plus basses en
25 craquage.

En effet, on a constaté que l'extraction des résines sur la totalité de la charge, résidu excepté (c'est-à-dire l'ensemble des fractions lourdes et légères) produit un effluent qui se montre plus réfractaire au craquage que l'effluent selon l'invention, pour une teneur équivalente en résine dans la fraction 340°C-700°C de la charge.

30

A cet avantage technique, s'ajoute le fait que les équipements nécessaires à l'étape d'extraction des résines présente une taille réduite.

L'étape de craquage du procédé de l'invention peut comporter un craquage catalytique ou/et un hydrocraquage.

5 Les conditions spécifiques de l'étape d'extraction du procédé de l'invention sont telles que le mélange à l'entrée de l'étape de craquage présente un haut niveau de pureté autorisant un craquage catalytique performant.

10 Dans le cas où l'étape de craquage comporte un craquage catalytique, on craque au moins une partie du mélange par un craquage catalytique pour obtenir un effluent comprenant de l'essence, du gazole et un résidu. Ce craquage catalytique peut être un craquage en lit fluidisé, connu sous l'appellation anglo-saxonne de "fluid catalytic cracking" ou en abrégé FCC.

15 Dans le cas d'un craquage de type FCC, le procédé de l'invention permet d'obtenir à l'entrée de l'étape de craquage un effluent ayant une teneur réduite en Carbone Conradson et en azote propice à l'obtention d'une conversion élevée du mélange associé à l'obtention de rendement en essence et gazole élevés.

20 Dans le cas d'un craquage catalytique, au moins une partie du mélange peut être craquée catalytiquement dans des conditions bien connues des hommes du métier pour produire une fraction carburant, pouvant elle même comprendre une fraction essence et une fraction gazole, ainsi qu'une fraction de type "slurry". Cette fraction carburant est habituellement envoyée, au moins en partie, aux pools carburants. La fraction de type "slurry" peut être, quant à elle, envoyée, au moins en
25 partie, au pool fuel lourd ou recyclée, au moins en partie à l'entrée du craquage catalytique.

Dans le cadre de la présente invention l'expression craquage catalytique classique englobe les procédés de craquage comprenant au moins une étape de
30 régénération par combustion partielle et ceux comprenant au moins une étape de régénération par combustion totale et/ou ceux comprenant à la fois au moins une étape de combustion partielle et au moins une étape de combustion totale.

Le craquage catalytique est décrit de manière générale dans Ullmans Encyclopedia Of Industrial Chemistry Volume A 18, 1991, pages 61 à 64.

5 L'étape de craquage catalytique peut avantageusement être précédée par un hydrotraitement. Pour purifier le mélange des impuretés, comme le soufre et l'azote qui n'auraient pas été totalement éliminées lors de l'étape d'extraction, un pré-traitement du mélange par un procédé catalytique en présence d'hydrogène peut être nécessaire afin, par exemple, de protéger les catalyseurs de craquage ou d'améliorer la qualité des produits de craquage. Cette étape peut se faire, par exemple, avec un
10 catalyseur de type NiMo sur alumine dans des conditions bien connues de l'homme du métier.

De préférence, l'étape de craquage est un hydrocraquage.

15 Dans cette étape d'hydrocraquage au moins une partie du mélange est craquée sur du catalyseur en présence d'hydrogène, dans des conditions bien connues par l'homme du métier, afin de produire après une distillation, au moins une fraction carburant (fraction essence, une fraction kérosène, une fraction gazole). On envoie généralement, au moins en partie, cette (ces) fractions carburant aux pools
20 carburants.

Dans le cas d'un hydrocraquage, la fraction résidu obtenue peut être traitée de différente manières. Dans un mode de réalisation, cette fraction résidu peut être envoyée, au moins en partie, dans une section de déparaffinage et d'hydrofinition
25 pour produire des bases huiles. Dans un autre mode de réalisation avec un objectif carburant, cette fraction résidu peut être recyclée, au moins en partie, à l'entrée de l'étape d'hydrocraquage. Dans encore un autre mode de réalisation, cette fraction résidu peut être envoyée, au moins en partie, dans une unité de FCC.

30 Les conditions opératoires utilisées selon ce mode permettent d'atteindre une conversion par passe en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C,

voire inférieurs à 370°C, qui est supérieure à 10 % en poids, de manière préférée comprise entre 15 et 95 % en poids.

5 L'hydrocraquage peut être réalisé à une température allant de 340 à 450 °C, de préférence allant de 340 à 420 °C. La pression peut être, quant à elle, significativement réduite par rapport aux étapes d'hydrocraquage de distillats sous vide de l'art antérieur qui requièrent généralement une pression partielle d'hydrogène élevée.

10 La pression de l'hydrocraquage peut avantageusement aller de 4 à 20 MPa, de préférence de 4 à 16 MPa. On peut distinguer les pressions faibles ou modérées (4 à 10 MPa) des pressions plus fortes (plus de 10 MPa à 16MPa).

15 L'expression hydrocraquage englobe l'hydrocraquage doux dont l'objectif est un prétraitement convertissant une charge provenant d'un FCC, l'hydrorafinage dont l'objectif est la production d'un résidu pour faire des huiles lubrifiantes et des distillats moyens, et l'hydrocraquage classique dont la flexibilité permet soit de produire des distillats moyens, soit conjointement des distillats moyens et un résidu pour faire des huiles lubrifiantes.

20 Un avantage du procédé de l'invention est de réduire la perte d'activité du ou des catalyseurs utilisés lors de l'étape de craquage et/ou de l'étape de pré-traitement catalytique en réduisant les impuretés qui ont tendance à s'adsorber fortement sur le catalyseur, qui réduisent sa fonction acide craquante et/ou qui sont des précurseurs
25 de coke. Ceci se traduit, dans le cas d'une étape de craquage catalytique, par une consommation en catalyseur frais réduite pour un niveau conversion donnée et, dans le cas d'une étape d'hydrocraquage, par une durée de cycle plus longue.

30 Un autre avantage du procédé de l'invention est, dans le cas où l'étape de craquage comporte (ou est) un hydrocraquage, de permettre une réduction significative de la pression à laquelle est réalisée l'étape d'hydrocraquage. L'extraction sélective des résines permet, en effet, d'éliminer les composés insaturés

qui consomment habituellement une quantité importante de l'hydrogène de l'hydrocraquage. La mise en œuvre du procédé de l'invention permet ainsi de réduire le coût opératoire de l'hydrocraqueur.

5 Un autre avantage de l'invention est de limiter les effets négatifs des résines et de l'azote, en particulier sur le catalyseur de craquage.

Un autre avantage de l'invention est de limiter les effets négatifs des polyaromatiques sur la stabilité des catalyseurs et la qualité des produits.

10

Un autre avantage du procédé de l'invention est, dans le cas où l'étape de craquage comporte (ou est) un hydrocraquage, de réduire la taille des équipements utilisés lors de cette hydrocraquage.

15 Un autre avantage du procédé de l'invention est de permettre une réduction de la taille des équipements utilisés lors de l'étape d'extraction, l'extraction n'étant réalisée que sur une fraction lourde du distillat sous vide.

Pour une meilleure compréhension, un mode de réalisation préféré du
20 procédé de l'invention est illustré à la Figure 1. Ce mode de réalisation est donné à titre d'exemple et ne présente aucun caractère limitatif. Cette illustration du procédé de l'invention ne comporte pas l'ensemble des composantes nécessaires à sa mise en œuvre. Seuls les éléments nécessaires à la compréhension de l'invention y sont représentés, l'homme du métier étant capable de compléter cette représentation pour
25 mettre en œuvre l'invention.

La charge hydrocarbonée est envoyé par le conduit 1 dans une colonne de distillation sous vide 2. De cette colonne de distillation on soutire une fraction légère par le conduit 3, une fraction lourde par le conduit 4 et un résidu sous vide par le
30 conduit 5.

La fraction lourde soutirée de la colonne 2 est envoyé par le conduit 4 vers des moyens d'extraction liquide 10 avec un solvant. Le solvant est envoyé dans les moyens d'extraction par l'intermédiaire d'un conduit 11. Du solvant peut éventuellement être ajouté par un conduit 12. A la fraction lourde du distillat sous vide une charge extérieure peut être ajoutée par le conduit 13. Cette charge est par exemple un distillat sous vide, tel qu'un distillat sous vide straight-run (de brut), un distillat sous vide issu d'un procédé de conversion de charges lourdes (cokéfaction, lit bouillonnant H-oil ou T-Star, lit fixe Hyvahl). Ce peut être aussi un extrait aromatique provenant d'une unité d'extraction d'aromatiques.

La fraction purifiée et du solvant issus des moyens d'extraction 10 sont soutirés par le conduit 15 et envoyés vers un dispositif de récupération et de régénération du solvant 16. Le solvant ainsi régénéré est envoyé dans la zone d'extraction par le conduit 11.

Le résidu comportant les résines extraites et du solvant sont soutirés par un conduit 19 et envoyés vers un système de récupération et de régénération du solvant 20. Le solvant ainsi régénéré est envoyé dans la zone d'extraction par un conduit 21 et le conduit 11. Le résidu comportant les résines extraites qui a été débarrassé du solvant est soutiré par le conduit 22.

La fraction purifiée débarrassée du solvant est soutiré, par l'intermédiaire d'un conduit 30. Cette fraction purifiée est mélangée avec la fraction légère du distillat sous vide amenée par le conduit 3. La fraction purifiée et la fraction légère du distillat sous vide sont envoyé en mélange, avec de l'hydrogène alimenté par un conduit 31, dans des moyens d'hydrocraquage 32. L'effluent issu des moyens d'hydrocraquage est évacué par le conduit 33 et envoyé vers des moyens de séparation 34 du gaz et du liquide. Le gaz est évacué par un conduit 35.

Le liquide issu des moyens de séparation 34 est évacué par un conduit 40 vers une colonne de distillation atmosphérique 41. De cette colonne sont soutirés une fraction gazeuse par un conduit 42, une coupe essence par un conduit 43, une

coupe kérosène par un conduit 44, une coupe gazole par un conduit 45 et une coupe résidu par un conduit 46.

Ainsi que mentionné précédemment, le résidu peut être

- 5 1) au moins en partie recyclé en hydrocraquage (à la purge près),
- 2) au moins en partie envoyé dans une unité de craquage catalytique en lit fluide, ou
- 3) au moins en partie envoyé dans une unité de dewaxing (déparaffinage de préférence catalytique) puis dans une unité d'hydrofinition; un recyclage partiel du résidu vers l'étape d'hydrocraquage étant également envisageable avec les options
- 10 2) ou 3).

Exemple 1

Un distillat sous vide a été distillé d'un résidu atmosphérique avec un

15 rendement de 40% en poids. Ce distillat sous vide a les propriétés suivantes:

Propriétés/Coupes	Distillat sous vide
D15/4	0,9414
V@100°C, cSt	13,8
Azote, ppm	1357
Soufre, % poids	2,92
Analyse par chromatographie liquide, % poids	
Saturés, % poids	37,4
Aromatiques, % poids	52,7
Résines, % poids	9,6
Asphaltènes, % poids	0,0
Perte, % poids	0,3
Distillation simulée, °C	
PI	333
5%poids	399
10%poids	422
50%poids	494
90%poids	566
95%poids	582
PF	619

Ce distillat sous vide est introduit dans un pilote comportant deux réacteurs en séries. Le premier réacteur R1 est rempli avec du catalyseur connu sous la référence HR448 de la société AXENS, catalyseur de pré-traitement de distillat sous vide de type NiMo sur alumine dont l'objectif est de désazoter à de très faibles teneurs le distillat sous vide. Le second réacteur R2 est rempli du catalyseur connu sous la référence HYC642 de la société AXENS, catalyseur zéolithique d'hydrocraquage (zéolite Y sur alumine) permettant de réaliser une conversion de l'ordre de 70% en poids de la fraction 370°C+ du distillat sous vide.

Les conditions opératoires et rendements sont données dans le tableau suivant:

Conditions R1 / HR448 :	
LHSV, h-1	0,75
Pression partielle d'H ₂ , bar	135
Teneur en azote sortie R1, ppm	6
Conditions R2 / HYC642 :	
LHSV, h-1	1,5
Pression partielle d'H ₂ , bar	125
Ratio H ₂ /charge, st l/l	1000
Essence:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	18,4
RON	65
Kérosène:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	25,1
Point de fumée	25
Diesel:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	22,0
Cétane moteur	61
Résidu:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	31,5
D15/4	0,845
Consommation d'hydrogène, % poids	2,25

Exemple 2 (selon l'invention)

Le distillat sous vide de l'exemple 1 est distillé sous vide pour obtenir une fraction légère et une fraction lourde correspondant à un point de coupe de 500°C.

- 5 Les rendements et propriétés du distillat sous vide et des deux fractions sont les suivantes:

Propriétés/Coupes	Distillat sous vide	Fraction légère	Fraction lourde
Rendement poids, %p	100	50,4	49,6
D15/4	0,9414	0,9312	0,9519
V@100°C, cSt	13,8		27,3
Azote, ppm	1357	950	1747
Soufre, %poids	2,92	2,85	2,99
Analyse par chromatographie liquide, %poids			
Saturés, % poids	37,4	42,9	31,8
Aromatiques, % poids	52,7	50,3	55,2
Résines, % poids	9,6	6,1	12,9
Asphaltènes, % poids	0,0	0,0	0,0
Perte, % poids	0,3	0,7	0,1
Distillation simulée, °C			
PI	333		444
5%poids	399		480
10%poids	422		493
50%poids	494		539
90%poids	566		587
95%poids	582		601
PF	619		658

- 10 La fraction lourde est dérésinée par extraction liquide-liquide avec un solvant non polaire paraffinique, le propane. La technologie utilisée est celle couramment utilisée pour réaliser le désasphaltage des résidus sous vide.

- 40 kilogrammes de la fraction lourde ont été mélangés avec du propane dans un réacteur agité avec un rapport volumique solvant/fraction lourde de 8/1. Le mélange est porté à 90°C et agité pendant 60 minutes. Après cette période, 15 l'agitation est stoppée et le mélange décante pendant 90 minutes pour entraîner la séparation de deux phases. La phase purifiée des résines en haut de la capacité et



la phase riche en résines en fond de capacité sont soutirées séparément et traitées pour évaporer le propane.

La phase purifiée des résines et la phase riche en résines après évaporation du propane ont les propriétés suivantes, comparées à celle de la fraction lourde:

5

Propriétés/Coupes	Fraction lourde du distillat sous vide	Fraction purifiée des résines	Fraction enrichie en résines
Rendement poids, %p	100	84,6	15,4
D15/4	0,9519	0,9470	0,9788
V@100°C, cSt	27,3		
Azote, ppm	1747	1000	5800
Soufre, %poids	2,99	2,85	3,75
Analyse par chromatographie liquide, %poids			
Saturés, % poids	31,8	37,3	1,5
Aromatiques, % poids	55,2	55,0	57,4
Résines, % poids	12,9	7,7	41,0
Asphaltènes, % poids	0,0	0,0	0,0
Perte, % poids	0,1	0,8	0,1
Distillation simulée, °C			
PI	444	433	427
5%poids	480	471	489
10%poids	493	485	503
50%poids	539	530	552
90%poids	587	582	604
95%poids	601	596	616
PF	658	645	665

On a extrait de la fraction lourde du distillat sous vide 40% en poids des résines contenues dans cette fraction.

10 La fraction purifiée des résines est ensuite mélangée à la fraction légère du distillat sous vide afin de reconstituer un distillat sous vide large qui sera hydrocraqué.

Le mélange ainsi reconstitué a les propriétés suivantes comparées au distillat sous vide de l'exemple 1:

15

Propriétés/Coupes	Distillat sous vide de l'exemple 1	Mélange de la fraction légère du distillat sous vide et de la fraction lourde purifiée
Rendement poids, %p	100	92,4
D15/4	0,9414	0,9384
V@100°C, cSt	13,8	
Azote, ppm	1357	970
Analyse par chromatographie liquide, %poids		
Saturés, % poids	37,4	40,3
Aromatiques, % poids	52,7	52,4
Résines, % poids	9,6	6,8
Asphaltènes, % poids	0,0	0,0
Perte, % poids	0,3	0,5
Distillation simulée, °C		
PI	333	
5%poids	399	
10%poids	422	
50%poids	494	
90%poids	566	
95%poids	582	
PF	619	

Le mélange possède des teneurs en résines et en azote réduites d'environ 30% par rapport au distillat sous vide de l'exemple 1. Cette purification partielle de la charge peut paraître faible, néanmoins elle a l'avantage de nécessiter des équipements d'extraction réduits et d'avoir un impact important sur les conditions opératoires de l'hydrocraquage.

Le mélange ainsi reconstitué est introduit dans le même pilote que dans l'exemple 1 avec le même système catalytique. Pour réaliser la même conversion globale de l'ordre de 70% poids de la fraction 370°C+ du mélange que dans l'exemple 1 il faut établir les conditions opératoires suivantes:

Conditions HR448 :	
LHSV, h-1	0,75
Pression partielle d'H ₂ , bar	105
Teneur en azote sortie réacteur 1, ppm	7
Conditions HYC642 :	
LHSV, h-1	1,5
Pression partielle d'H ₂ , bar	95
Ratio H ₂ /charge, st l/l	780
Essence:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	19,0
RON	67
Kérosène:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	24,5
Point de fumée	24
Diesel:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	22,3
Cétane moteur	60
Résidu:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	30,8
D15/4	0.848
Consommation d'hydrogène, % poids	1,95

Les conditions opératoires de l'exemple 2 sont caractérisées par rapport à l'exemple 1 par une pression partielle d'hydrogène plus faible de 30 bars, toutes choses égales par ailleurs. La structure de rendement est identique à l'exemple 1 ainsi que la qualité des produits mais associés à une consommation en hydrogène réduite de 13%.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée dont au moins 80% des
5 composés ont un point d'ébullition supérieur ou égal à 340°C, procédé dans lequel :
- a) on envoie la charge dans une étape de fractionnement lors de laquelle on récupère :
- au moins une fraction lourde comportant au moins 90% en poids de composés
bouillant au-dessus de 450°C et au-dessous de 700°C,
 - 10 - et au moins une fraction légère bouillant en-dessous de la (les) fraction(s)
lourde(s),
 - un résidu bouillant en-dessus de la (les) fraction(s) lourde(s),
- b) on envoie au moins une partie de la fraction lourde dans une étape d'extraction
lors de laquelle on extrait au moins une partie des résines contenues dans ladite
15 fraction lourde et on récupère une fraction purifiée,
- c) on réalise un mélange comportant au moins une partie de la fraction purifiée
obtenu à l'étape d'extraction et au moins une fraction légère obtenue à l'étape de
fractionnement, et
- d) on envoie le mélange ainsi obtenu dans une étape de craquage.
- 20
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la teneur en résines dans la
fraction 340°C-700°C de la charge est compris entre 3 et 15 % en poids.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel la fraction lourde
25 issue de la première étape de fractionnement comporte une teneur en résines
supérieure à 5 % en poids.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on extrait au moins
20 % en poids des résines contenues dans la fraction lourde.
- 30

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'extraction des résines de la fraction lourde permet d'obtenir une fraction purifiée ayant une teneur en composés polyaromatiques comportant jusqu'à 5 cycles inférieure à 2 % en poids.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'extraction des résines de la fraction lourde permet d'obtenir une fraction purifiée ayant une teneur en azote qui est réduite d'au moins 20 % en poids par rapport à la fraction lourde introduite dans l'étape d'extraction.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape d'extraction est réalisée dans une colonne d'extraction, à l'aide de propane, sous les conditions opératoires suivantes :

- un taux de solvant compris entre 2/1 et 12/1,
- une température de la tête d'extracteur comprise entre 55 et 95 °C,
- une température du fond d'extracteur comprise entre 30 et 80 °C,
- une pression de l'extracteur comprise entre 300 et 400 MPa, et
- un nombre d'étages théoriques compris entre 2 et 5.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape de craquage est un hydrocraquage.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel une fraction résidu est obtenue de l'étape d'hydrocraquage et est envoyée, au moins en partie, dans une section de déparaffinage et d'hydrofinition pour faire des bases huiles.

10. Procédé selon les revendications 1 à 8, dans lequel une fraction résidu est obtenue de l'étape d'hydrocraquage et est envoyée, au moins en partie, dans une unité de FCC.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, dans lequel une fraction résidu est obtenue de l'étape d'hydrocraquage et est recyclée, au moins en partie, vers l'étape d'hydrocraquage.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape de craquage est un craquage catalytique en lit fluidisé (FCC).

5 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'étape FCC est précédée d'une étape d'hydrotraitement.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge est choisi parmi un résidu de distillation directe, un résidu d'un procédé de conversion, un résidu de cokéfaction, un résidu d'un procédé d'hydroconversion en lit fixe, un
10 résidu d'un procédé de conversion en lit bouillonnant, ou l'un quelconque de leur mélange.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel une charge externe est ajoutée à la fraction lourde entrant dans l'étape d'extraction, ladite charge
15 étant un distillat sous vide ou un extrait aromatique.

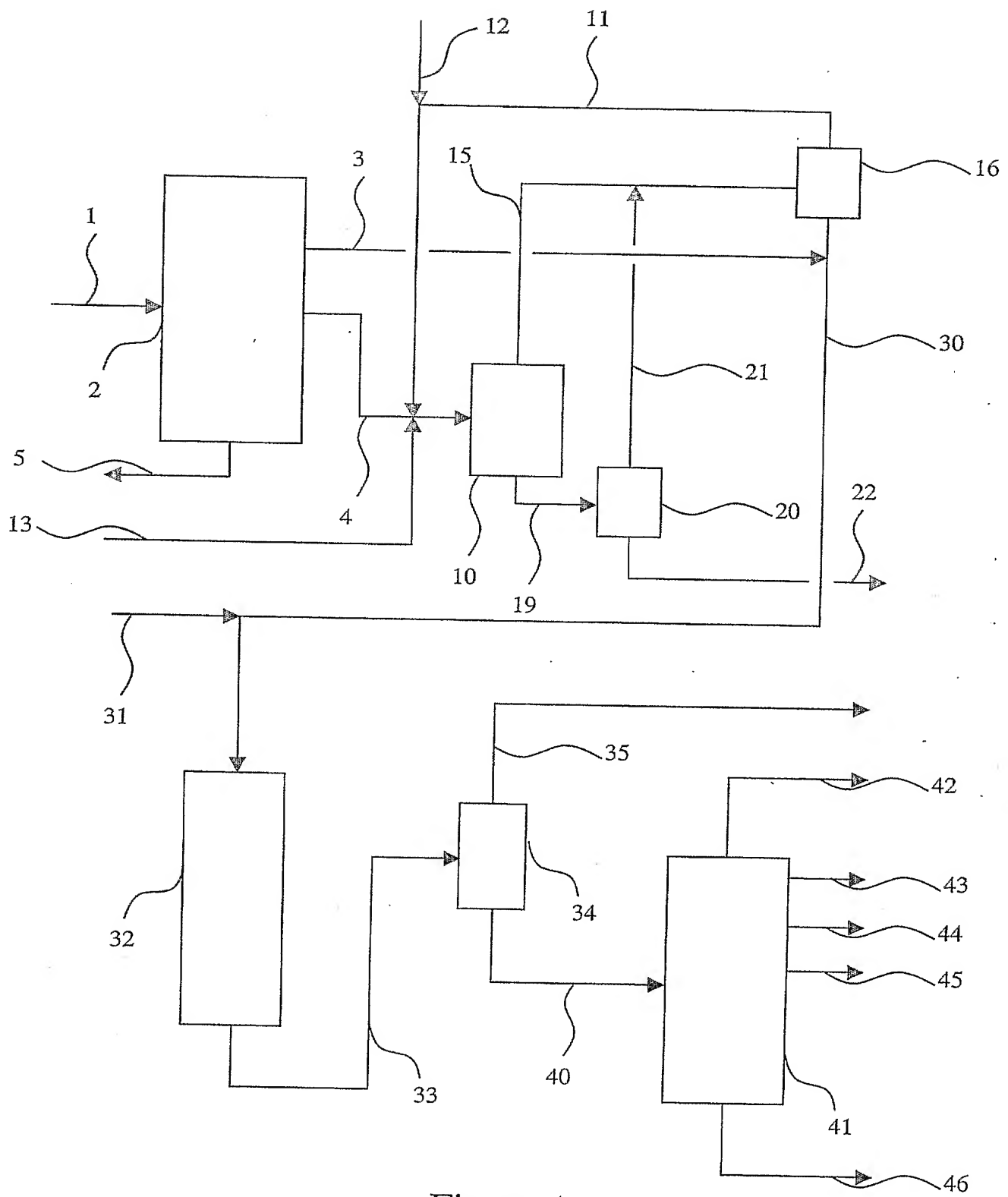


Figure 1



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		MT/MBG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE CHARGE HYDROCARBONEE INCLUANT UN ENLEVEMENT DES RESINES		
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		GUERET
Prénoms		Christophe
Adresse	Rue	43 Grande rue de la Plaine
	Code postal et ville	16 19 5 16 10 St ROMAIN en GAL, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		HUYGHE
Prénoms		Raphael
Adresse	Rue	57 Cours Franklin Roosevelt,
	Code postal et ville	16 19 0 10 16 LYON, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		DULOT
Prénoms		Hugues
Adresse	Rue	309 Allée des Dragons
	Code postal et ville	19 11 0 10 10 EVRY, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
le 22 décembre 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle.		



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		MT/MBG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE CHARGE HYDROCARBONNEE INCLUANT UN ENLEVEMENT DES RESINES		
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	EUZEN
	Prénoms	Patrick
Adresse	Rue	40 bis avenue de Suffren
	Code postal et ville	75010 PARIS, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input type="checkbox"/> 2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
<input type="checkbox"/> 3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
le 22 décembre 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle.		

FR004/003210

